

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-279987
(43)Date of publication of application : 27.09.2002

(51)Int.CI. H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-073900 (71)Applicant : NIKKO MATERIALS CO LTD
(22)Date of filing : 15.03.2001 (72)Inventor : NAGASE RYUICHI
KAJITANI YOSHIO
TAZAKI HIROSHI
KINOSHITA TAKESHI

(54) MATERIAL OF POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND THE LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material of a positive electrode for lithium secondary battery mixingly, capable of satisfactorily maintaining initial capacity and suppressing deterioration at high temperatures and having proper charging cycle characteristics for maintaining a high charging rate by using a lithium manganate material and a nickel-lithium cobalite material of spinel structure, so as to supplement the defects of both materials.

SOLUTION: In this material of the positive electrode for lithium secondary battery, the lithium manganate material of 100 to 110 mAh/g in the initial capacity and the nickel cobalt acid lithium material of 170 to 200 mAh/g in the initial capacity are mixed with each other, and the lithium secondary battery uses this material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-279987

(P 2 0 0 2 - 2 7 9 9 8 7 A)

(43) 公開日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(51) Int. Cl. 7

H01M 4/58
4/02
10/40

識別記号

F I

H01M 4/58
4/02
10/40

デマコード (参考)

5H029
C 5H050
Z

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全7頁)

(21) 出願番号

特願2001-73900 (P 2001-73900)

(22) 出願日

平成13年3月15日 (2001.3.15)

(71) 出願人 591007860

株式会社日鉄マテリアルズ
東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

(72) 発明者 長瀬 隆一

茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 株
式会社日鉄マテリアルズ磯原工場内

(72) 発明者 梶谷 芳男

茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 株
式会社日鉄マテリアルズ磯原工場内

(74) 代理人 100093296

弁理士 小越 勇 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】リチウム二次電池用正極材料としてスピネル構造のマンガン酸リチウム系材料とニッケルコバルト酸リチウム系材料を混合使用し、双方の欠点を補い初期容量を良好に維持するとともに高温での劣化を抑制し、高充電率を維持する良好な充電サイクル特性を有するリチウム二次電池用正極材料を得る。

【解決手段】初期容量100～110mA h/gのマンガン酸リチウム系材料と初期容量170～200mA h/gのニッケルコバルト酸リチウム系材料を混合することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 初期容量100～120mAh/gのマンガン酸リチウム系材料と初期容量170～200mAh/gのニッケルコバルト酸リチウム系材料を混合することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池。

【請求項2】 マンガン酸リチウム系材料がLi_{1-x}Mn_{2-x}O₄又はLi_{1-x}Mn_{2-x-y}M_yO₄(MはTi、Zr、Sn、Al、Co、Ni、B、Mg及びZnから選択された元素の少なくとも1成分、0≤x≤0.20、0≤y≤0.20)の化学式で表される材料であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池。

【請求項3】 化学式Li_{1-x}Mn_{2-x-y}M_yO₄で示されるマンガン酸リチウム系材料が、メジアン径10μm以下の炭酸マンガンを酸化処理した酸化マンガンとリチウム化合物とを混合し、不活性雰囲気中若しくは大気中又は酸素雰囲気中で焼成して得たスピネル構造のマンガン酸リチウム系材料であることを特徴とする請求項1又は2記載のリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池。

【請求項4】 化学式Li_{1-x}Mn_{2-x-y}M_yO₄(MはTi、Zr、Sn、Al、Co、Ni、B、Mg及びZnから選択された元素の少なくとも1成分、0≤x≤0.20、0≤y≤0.20)で示されるマンガン酸リチウム系材料が、メジアン径10μm以下の炭酸マンガンを酸化処理した酸化マンガンとリチウム化合物とを混合し、不活性雰囲気中若しくは大気中又は酸素雰囲気中で焼成して得たスピネル構造のマンガン酸リチウム系材料を粉碎した後、該金属元素を含む化合物を混合し、熱処理して得たスピネル構造のマンガン酸リチウム材料であることを特徴とする請求項1又は2記載のリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池。

【請求項5】 マンガン酸リチウム材料からなる粉末のタップ密度が1.8g/cc以上であることを特徴とする請求項1～4のそれぞれに記載のリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池。

【請求項6】 ニッケルコバルト酸リチウム系材料が一般式Li_{1-z}Ni_{1-a-b-c-d}Co_aM_{1-b}M_{2-c}M_{3-d}O₂で表される層状化合物であり、ここでM₁、M₂、M₃はTi、Mg、B、Alのいずれかから選ばれる材料であり、1.0≤z≤1.2、0.1≤a≤0.3、0.005≤b≤0.1、0.005≤c≤0.1、0.005≤d≤0.1、0.115≤a+b+c+d≤0.4を満足することを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池。

【請求項7】 ニッケルコバルト酸リチウム系材料が共

沈法で作製したNi_{1-a-b-c-d}Co_aM_{1-b}M_{2-c}M_{3-d}(OH)₂とLi化合物とを混合して大気あるいは酸素雰囲気下、480～850°Cで焼成することを特徴とする請求項6に記載のリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池。

【請求項8】 ニッケルコバルト酸リチウム系材料が共沈法で作製したNi_{1-a-b-c-d}Co_aM_{1-b}M_{2-c}M_{3-d}(OH)₂とLi化合物とを混合して得た混合物を大気あるいは酸素雰囲気下、480～630°Cで15～40時間焼成した後粉碎を行い、さらに同雰囲気下、700～850°Cで3～10時間焼成を行うことを特徴とする請求項6に記載のリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池。

【請求項9】 ニッケルコバルト酸リチウム系材料が一般式Li_{1-z}Ni_{1-a-b-c-d}Co_aM_{1-b}M_{2-c}M_{3-d}O₂で表される層状化合物であり、ここでM₁、M₂、M₃はTi、Mg、B、Alのいずれかから選ばれる材料であり、1.0≤z≤1.2、0.1≤a≤0.3、0.005≤b≤0.1、0.005≤c≤0.1、0.005≤d≤0.1、0.115≤a+b+c+d≤0.4を満足することを特徴とする請求項2～5のそれぞれに記載のリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池。

【請求項10】 ニッケルコバルト酸リチウム系材料が共沈法で作製したNi_{1-a-b-c-d}Co_aM_{1-b}M_{2-c}M_{3-d}(OH)₂とLi化合物とを混合して大気あるいは酸素雰囲気下、480～850°Cで焼成することを特徴とする請求項9に記載のリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池。

【請求項11】 ニッケルコバルト酸リチウム系材料が共沈法で作製したNi_{1-a-b-c-d}Co_aM_{1-b}M_{2-c}M_{3-d}(OH)₂とLi化合物とを混合して得た混合物を大気あるいは酸素雰囲気下、480～630°Cで15～40時間焼成した後粉碎を行い、さらに同雰囲気下、700～850°Cで3～10時間焼成を行うことを特徴とする請求項9に記載のリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池用正極材料、特に高温におけるサイクル特性が良好でありかつ安全性に優れたリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池は従来の二次電池に比べ高いエネルギー密度を有するので、携帯電話、携帯用ビデオカメラ、ノート型パソコンなどの電子機器用電池として普及しているが、将来的には電気自動車や一般家庭の分散配置型電源としての利用が期待されており、さらに高容量、高能率の電池を得るための研究開発が行わ

れている。

【0003】現在、市販されているリチウム二次電池用正極活物質に $\text{LiC}\alpha\text{O}_2$ が主に用いられているが、熱的安定性が悪いため安全性に問題があり、またコバルト自体の地球資源の探掘可能な埋蔵量が少なく、高価であるという欠点を持っている。これに替わるものとして、豊富な資源を持ち経済性に優れているリチウム・ニッケル複合酸化物の研究が行われている。しかし、このリチウム・ニッケル複合酸化物は LiNiO_2 の合成の際に酸素気流が必要であるという工程の難しさがあり、また Ni の一部が本来 Li の入るべきサイトに混入するなどの結晶の乱れがあって十分なサイクル特性が得られないという欠点があるので殆ど実用化に至っていないのが現状である。

【0004】このようなことから、コバルトやニッケルに比べさらに価格が安く、埋蔵されている量も豊富である $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ スピネル化合物が注目され、近年研究が盛んに行われている。そして上記のような電気自動車等の用途にも対応できるものと期待されている。このリチウム・マンガン複合酸化物であるスピネル $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ は Li が8a四面体サイトに、 Mn は16d八面体サイトにある。酸素の配置は立方細密充填構造であり、基本の骨格は $\text{Li}-\text{MnO}_6$ である。リチウムイオンは可逆的に四面体サイトを占めるので $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ を正極材とするリチウム二次電池においては基本骨格の構造破壊は殆ど起こらない。充放電に伴って結晶格子の膨張・収縮が起こるのみである。このため充放電が安定しているという特徴を有している。

【0005】ところが、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ スピネル化合物はこのように熱的安定性が高いけれども、これを正極活物質として使用した二次電池はサイクル特性が悪く、実用上の大きな支障となっている。充放電サイクルを繰り返すことによって充放電容量が低下する容量低下の原因としては、マンガン酸リチウムからの Mn の溶出及び溶出した Mn の負極活物質上又はセパレータへの析出や活物質粒子の遊離による不活性化、含有水分により生成した酸の影響、マンガン酸リチウムからの酸素の放出による電解液の劣化などがあると考えられている。従来、この欠点を改良しようとして活物質の均一性を高めたり、他の物質のドーピングなどの方法を用いてサイクル特性改善の図られているがいまだ十分なものとは言えない。例えば、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ スピネル化合物の Mn 塩の Mn サイトを Zn 、 Ti 、 Zr 等で一部置換する提案がなされた。しかし、これによって得たものは、 Mn 酸化数が大きく変動し、初期容量が著しく低下するという問題があった。このようなことから、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ スピネル化合物は、さらに改良がなければ実用に供することができなかつた。

【0006】従来、 LiMn_2O_4 スピネル化合物のサ

10

20

30

30

40

50

イクル特性を改善する方法として、 LiMn_2O_4 粉の表面に Ag を被覆する技術の提案がなされている（「 LiMn_2O_4 粉の表面処理の充放電特性への影響1. Ag 被覆」*Electrochemistry* 67, No. 4 (1999) p. 359-363）。しかし、この技術報告書によると LiMn_2O_4 粒子への Ag 被覆により、30°Cでは充放電サイクル特性は良好であったが、60°Cではサイクル特性数の増加とともに放電容量が低下し、50サイクル目の容量は初期容量の70%に低下し、必ずしも良好な結果が得られていない。しかも、60°Cでは LiMn_2O_4 粉からのマンガンイオンの溶出があり、それを Ag 被覆では防止できないと報告されており、 LiMn_2O_4 粉の表面に Ag を被覆することでは、サイクル特性の改善は困難なことが分かっている。

【0007】また、 LiMn_2O_4 スピネル化合物の高温サイクル特性を改善する方法として、ポリアニリン高分子化合物で LiMn_2O_4 粒を被覆して電解液との直接的接触を防止し、マンガン溶解に起因する充放電容量の低下を抑制する方法が提案されている（「ポリアニリン被覆スピネル LiMn_2O_4 の充放電挙動」*Electrochemistry* 68, No. 7 (2000) p. 587-590）。しかし、この方法はサイクル数が少ない場合に効果があると報告がなされているが、サイクル数が増大する場合の効果は十分に確認されていない。しかも、ポリアニリン自体の充放電挙動が電解液に強く依存するため、電解液の種類によっては十分な効果が得られず、汎用性のある安定したサイクル特性改善効果のある材料とは必ずしも言えない問題がある。

【0008】この外、 LiMn_2O_4 粒子に $\text{Li}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_4$ 層を形成するか又は $\text{Li}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_4$ との複合体として、高電位における充放電時にマンガンの溶出を防止し、サイクル特性を向上させようとするもの（特開平10-199528）あるいはスピネルマンガン正極活物質粒子表面のマンガンの一部を Sc 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Fe 、希土類の遷移金属で置換して表面層を形成しサイクル特性を向上させようとするもの（特開2000-30709）が提案されている。しかし、表面被覆層形成の作業工程が複雑になり、また安定した十分なサイクル特性を向上させることができないという問題がある。

【0009】さらに、正極活物質として LiMn_2O_4 等のリチウムマンガン複合酸化物とリチウムニッケル複合酸化物（ニッケルの一部をコバルト等で置換したものと含む）との混合酸化物を用いる提案がある（特許第3024636号）。この技術は、表面積又は粒径を特定の条件に調節したリチウムニッケル複合酸化物とリチウムマンガン複合酸化物とを混在させることにより、電解液中の酸の生成を抑制し、リチウムマンガン複合酸化物から電解液中に溶出する Mn 量及び酸素の離脱を低減させ、その結果リチウムマンガン複合酸化物の構造劣化を

防止して、サイクル寿命及び容量保存特性、自己放電性を向上させようとするものである。この場合一定の効果は認められるが、リチウムニッケル複合酸化物とリチウムマンガン複合酸化物とが単に混在しているだけなので、リチウムニッケル複合酸化物とリチウムマンガン複合酸化物との相互影響による効果がそれほど期待できないという問題がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、初期容量は低いがサイクル特性、安全性に優れるマンガン酸リチウム系材料と初期容量は高く、高温特性に優れるニッケルコバルト酸リチウム系材料を混合することで、双方の欠点を補い、高い初期容量を維持するとともに高温での劣化を抑制し、良好なサイクル特性を有するリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池を確立することである。具体的には、リチウム二次電池用正極材料として $L_{1-x}Mn_{2-x}O_4$ 又は $L_{1-x}Mn_{2-x}M_yO_4$ (MはTi、Zr、Sn、Al、Co、Ni、B、Mg及びZnから選択された元素の少なくとも1成分、 $0 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.20$) の化学式で表されるスピネル構造のマンガン酸リチウム系材料と $L_{1-z}Ni_{1-a-b-c-d}Co_aM_{1-b}M_{2-c}M_{3-d}O_2$ (M_1 、 M_2 、 M_3 はTi、Mg、B、Alのいずれかから選ばれる。ここで、 $1.0 \leq z \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq a \leq 0.3$ 、 $0.005 \leq b \leq 0.1$ 、 $0.005 \leq c \leq 0.1$ 、 $0.005 \leq d \leq 0.1$ 、 $1.15 \leq a+b+c+d \leq 0.4$ を満足する。) で表される層状構造のニッケルコバルト酸リチウム系材料を混合することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池を確立することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、

1. 初期容量 $100 \sim 120 \text{ mAh/g}$ のマンガン酸リチウム系材料と初期容量 $170 \sim 200 \text{ mAh/g}$ のニッケルコバルト酸リチウム系材料を混合することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池

2. マンガン酸リチウム系材料が $L_{1-x}Mn_{2-x}O_4$ 又は $L_{1-x}Mn_{2-x-y}M_yO_4$ (MはTi、Zr、Sn、Al、Co、Ni、B、Mg及びZnから選択された元素の少なくとも1成分、 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.20$) の化学式で表される材料であることを特徴とする上記1記載のリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池

3. 化学式 $L_{1-x}Mn_{2-x}O_4$ で示されるマンガン酸リチウム系材料が、メジアン径 $10 \mu \text{m}$ 以下の炭酸マンガンを酸化処理した酸化マンガンとリチウム化合物とを混合し、不活性雰囲気中若しくは大気中又は酸素雰囲気中で焼成して得たスピネル構造のマンガン酸リチウ

10

ム系材料であることを特徴とする上記1又は2記載のリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池

4. 化学式 $L_{1-x}Mn_{2-x-y}M_yO_4$ (MはTi、Zr、Sn、Al、Co、Ni、B、Mg及びZnから選択された元素の少なくとも1成分、 $0 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.20$) で示されるマンガン酸リチウム系材料が、メジアン径 $10 \mu \text{m}$ 以下の炭酸マンガンを酸化処理した酸化マンガンとリチウム化合物とを混合し、不活性雰囲気中若しくは大気中又は酸素雰囲気中で焼成して得たスピネル構造のマンガン酸リチウム系材料を粉碎した後、該金属元素を含む化合物を混合し、熱処理して得たスピネル構造のマンガン酸リチウム材料であることを特徴とする上記1又は2記載のリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池

5. マンガン酸リチウム材料からなる粉末のタップ密度が 1.8 g/cm^3 以上であることを特徴とする上記1～4のそれぞれに記載のリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池

20 6. ニッケルコバルト酸リチウム系材料が一般式 $L_{1-x}Ni_{1-a-b-c-d}Co_aM_{1-b}M_{2-c}M_{3-d}O_2$ で表される層状化合物であり、ここで M_1 、 M_2 、 M_3 はTi、Mg、B、Alのいずれかから選ばれる材料であり、 $1.0 \leq z \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq a \leq 0.3$ 、 $0.005 \leq b \leq 0.1$ 、 $0.005 \leq c \leq 0.1$ 、 $0.005 \leq d \leq 0.1$ 、 $1.15 \leq a+b+c+d \leq 0.4$ を満足することを特徴とする上記1記載のリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池

7. ニッケルコバルト酸リチウム系材料が共沈法で作製した $Ni_{1-x}M_{1-b}M_{2-c}M_{3-d}(OH)_2$ と Li 化合物とを混合して大気あるいは酸素雰囲気下、 $480 \sim 850^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とする上記6に記載のリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池

8. ニッケルコバルト酸リチウム系材料が共沈法で作製した $Ni_{1-x}M_{1-b}M_{2-c}M_{3-d}(OH)_2$ と Li 化合物とを混合して得た混合物を大気あるいは酸素雰囲気下、 $480 \sim 630^\circ\text{C}$ で $15 \sim 40$ 時間焼成した後粉碎を行い、さらに同雰囲気下、 $700 \sim 850^\circ\text{C}$ で $3 \sim 10$ 時間焼成を行うことを特徴とする上記6に記載のリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池

9. ニッケルコバルト酸リチウム系材料が一般式 $L_{1-x}Ni_{1-a-b-c-d}Co_aM_{1-b}M_{2-c}M_{3-d}O_2$ で表される層状化合物であり、ここで M_1 、 M_2 、 M_3 はTi、Mg、B、Alのいずれかから選ばれる材料であり、 $1.0 \leq z \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq a \leq 0.3$ 、 $0.005 \leq b \leq 0.1$ 、 $0.005 \leq c \leq 0.1$ 、 $0.005 \leq d \leq 0.1$ 、 $1.15 \leq a+b+c+d \leq 0.4$ を満足することを特徴とする上記2～5のそれぞれに

40

50

特開2002-279987

6

記載のリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池

10. ニッケルコバルト酸リチウム系材料が共沈法で作製した $Ni_{1-x-y}Co_xM_{1-y}M_2O_2(OH)_2$ と Li 化合物とを混合して大気あるいは酸素雰囲気下、480～850°Cで焼成することを特徴とする上記9に記載のリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池

11. ニッケルコバルト酸リチウム系材料が共沈法で作製した $Ni_{1-x-y}Co_xM_{1-y}M_2O_2(OH)_2$ と Li 化合物とを混合して得た混合物を大気あるいは酸素雰囲気下、480～630°Cで15～40時間焼成した後粉碎を行い、さらに同雰囲気下、700～850°Cで3～10時間焼成を行うことを特徴とする上記9に記載のリチウム二次電池用正極材料及び該材料を用いたリチウム二次電池

を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】現在、リチウム二次電池に用いられる $Li_{1-x}(Mn_{2-x})O_2$ なる化学式のスピネル構造を持つ化合物は実験室レベルの特殊なケースを除き、実用的なレベルでは粉末冶金的な手法が用いられている。すなわち、粉末状のリチウム化合物とマンガン化合物を混合し、熱処理する固相反応法である。リチウム化合物としては炭酸リチウム、マンガン化合物としては酸化マンガンが一般的であるが、これに限定されるものではない。固相反応法においては、相互拡散が理想的であるが、リチウム化合物が熱的に不安定であることから、マンガン中にリチウムが拡散する形態で反応が進行する。また、異種元素を導入し結晶構造を強固にする試みもなされている。この場合、異種元素を含む化合物の混合工程が問題となり、リチウム化合物、マンガン化合物と同時に混合し焼成する方法と、リチウム化合物、マンガン化合物からマンガン酸リチウムを焼成した後、これを粉碎し、この粉碎した材料に異種元素を含む化合物を混合し再焼成する方法とがある。前者は工程の簡略化の点から経済性に優れているが、材料の均一性から後者の方が特性的に優れており、より好ましい（特願平11-226059）。

【0013】スピネル構造を持つマンガン酸リチウム系材料の平均粒径（多くはメジアン径を用いる）はその出発原料であるマンガン酸化物の粒径に依存するが、本発明のマンガン酸リチウム系材料のメジアン径は5μm以上、10μm以下の大ささに調整され、またタップ密度が1.8g/cc以上、好ましくは2.0g/cc以上であることが望ましい。メジアン径5μm未満では電解液へのMn溶解の進行が速く、電池特性向上の効果が期待できない。また、メジアン径10μmを超えると相対的に粗粒が増え、塗布性や電池特性に問題を生じる。さらに、タップ密度が1.8g/cc未満では、電池作製

時のプレス作業時に粒子の破壊を生じ電池特性に悪影響を与える。これらのマンガン酸リチウム系材料の出発原料としては、市販の電解二酸化マンガンや化学合成二酸化マンガンを用いても良いが、メジアン径10μm以下の微粒炭酸マンガンを酸化して作製するのが好ましい

（特願平11-85106、特願2000-43588参照）。これらの出発原料とリチウム塩（炭酸塩）を混合し、不活性雰囲気中、大気中又は酸化雰囲気中で650～900°Cの間で電気炉等の加熱装置を用いて熱処理することによって、メジアン径10μm以下、タップ密度が1.8g/cc以上のマンガン酸リチウム系材料を得る。マンガン酸リチウム系材料の製造に際し、Mnの置換材料としてTi、Zr、Sn、Al、Co、Ni、B、Mg及びZnから選択した元素の少なくとも1成分を添加することができる。選択された元素を含む化合物の混合方法として、（1）酸化マンガンに代表されるマンガン化合物、炭酸リチウムに代表されるリチウム化合物及び選択された元素を含む化合物を混合し、不活性雰囲気中、大気中又は酸化雰囲気中で650～900

20. °Cの間で電気炉等の加熱装置を用いて熱処理する方法と、（2）酸化マンガンに代表されるマンガン化合物、炭酸リチウムに代表されるリチウム化合物を混合し、不活性雰囲気中、大気中又は酸化雰囲気中で650～900°Cの間で電気炉等の加熱装置を用いて熱処理することでマンガン酸リチウムを作製した後、これを粉碎し、粉碎した材料に選択された元素を含む化合物を再び混合し、不活性雰囲気中、大気中又は酸化雰囲気中で650～900°Cの間で電気炉等の加熱装置を用いて再び熱処理する方法とがある。前者は工程が少なく経済性が優れているが、材料の均一性から後者の方が特性的に優れており、好ましい。

【0014】上記のように、マンガン酸リチウム系正極材における問題点の一つとして、高温での劣化が大きいことが挙げられる。これを改善する目的で、本発明では、マンガン酸リチウム系材料とニッケルコバルト酸リチウム系材料を混合して、リチウム二次電池用正極材料を得る。マンガン酸リチウム系材料にニッケルコバルト酸リチウム系材料を混合することで、電解液中の酸の生成が抑制され、マンガン酸リチウム系材料からのMnの溶出を抑制できることから高温での劣化に効果があることが知られている。混合に際しては、初期容量100～110mAh/gのマンガン酸リチウム系材料と初期容量170～200mAh/gのニッケルコバルト酸リチウム系材料を混合することが好適である。さらに、ニッケルコバルト酸リチウム系材料としては、 $Li_{1-x-y}Co_xM_{1-y}M_2O_2$ (M_1 、 M_2 、 M_3 はTi、Mg、B、Alのいずれかから選ばれる。ここで $1.0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.005 \leq b \leq 0.1$ 、 $0.005 \leq c \leq 0.1$ 、 $0.005 \leq d \leq 0.1$ 、 $0.115 \leq a + b$

40. 50.)

$+c + d \leq 0.4$ を満足する。) で表される層状構造のニッケルコバルト酸リチウム系材料とする。この材料はニッケルコバルト酸リチウムに3種以上の元素を添加することで、従来のニッケルコバルト酸リチウムの問題点である安全性、サイクル特性を改良するものである(特願2000-364075参照)。

【0015】上記材料を製造するに当たっては、添加する元素を均一に混合する必要があり、このためには共沈法が適当である。そして、この共沈法で作製した $Ni_{1-x-y}Co_xM_{1-y}M_{3-y}(OH)_2$

と Li_i 化合物とを混合し、大気あるいは酸素雰囲気下、 $480-850^{\circ}C$ で焼成することによって、ニッケルコバルト酸リチウム系材料を製造する。また、共沈法で作製した $Ni_{1-x-y}Co_xM_{1-y}M_{3-y}(OH)_2$ と Li_i 化合物とを混合して得た混合物を大気あるいは酸素雰囲気下、 $480-630^{\circ}C$ で 15-40 時間焼成した後粉碎を行い、さらに同雰囲気下、 $700-850^{\circ}C$ で 3-10 時間焼成を行うことによって、安定した効果が得られる。

【0016】上記によって得たマンガン酸リチウム系材料粉末とニッケルコバルト酸リチウム系材料粉末を既存の混合装置を用いて混合し、リチウム二次電池用正極材料を製造する。このようにして得たリチウム二次電池用正極材料は、マンガン酸リチウム系材料及びニッケルコバルト酸リチウム系材料のもつそれぞれの欠点を補い、初期容量を低下させずに、自己放電の低減、高サイクル特性のリチウム二次電池用正極材料を得ることが可能になった。

【0017】

【実施例】以下、実施例に基づいて説明する。本実施例は好適な1例にすぎず、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。したがって、本発明の技術思想の範囲で種々の変形や他の実施例及び態様を含むものである。本発明の電池特性の評価は、実験室規模のコイン型電池を用いて行った。すなわち、正極活物質、導電性カーボン及び結着剤としてのポリフッ化ビニリデンに n -メチルピロリドンを加えて混合し、ドクターブレード法でアルミ箔上に製膜したものを正極に、金属リチウム板をニッケルメッシュに圧着したものを負極とした。セパレーターはポリプロピレン製のものを、電解液はEC(エチレンカーボネート)とDMC(ジメチルカーボネート)を1対1に混合したものに支持塩として1Mの $LiPF_6$ を加えて使用した。この電池の特性は、 $25^{\circ}C$ 及び $55^{\circ}C$ で、充放電電流密度 0.2 mA/cm^2 、カットオフ電圧 $3.0-4.5 \text{ V}$ として測定した。

【0018】(実施例1) 微細粒炭酸マンガンを酸化処理し、メジアン径 $9 \mu\text{m}$ の大きさに調整した酸化マンガンを出発原料として、酸化マンガンと炭酸リチウムとを $Li_i : Mn : O = 1.15 : 2 : 4$ (モル比、以下同様。) となるように混合し、大気中 $750^{\circ}C$ で焼成

し、メジアン径 $9 \mu\text{m}$ 、タップ密度 2.2 g/cc のスピネル構造のマンガン酸リチウム粉末を得た。このようにして得たマンガン酸リチウムの電池特性を調べたところ初期容量は 105 mA h/g であった。

【0019】一方、次の工程によりニッケルコバルト酸リチウム粉末を得た。まず、金属ニッケルと金属コバルトを $Ni : Co = 0.8 : 0.14$ となるように秤量して 50 重量%の硫酸溶液に溶解させた。次に、この溶液に硝酸マグネシウム、塩化チタン、4ホウ酸アンモニウムを $Ni : Co : Mg : Ti : B = 0.8 : 0.14 : 0.02 : 0.02 : 0.02$ となるように加え、ニッケル、コバルト、マグネシウム、チタン、ホウ素の合計が 60 g/l となるように溶液濃度を調整した。これに、塩化アンモニウムを加えて pH を約 5 に調整した後、 6 mol/l の水酸化ナトリウム溶液を添加して混合水酸化物を共沈させた。共沈後の水酸化物は、数回水洗した後乾燥させた。得られた粉体は球状で、針状の一次粒子により形作られていた。この粉体に $LiOH \cdot H_2O$ を $Li : (Ni + Co + Mg + Ti + B) = 1.1 : 1$ となるように加えて混合し、 $750^{\circ}C$ 、10 時間大気中で焼成し、ニッケルコバルト酸リチウムを得た。このニッケルコバルト酸リチウムの電池特性を調べたところ初期容量は 180 mA h/g であった。X線回折による相同定の結果、得られた化合物は層状岩塙構造(六方晶: $R 3 m$) で、他の相は検出されなかった。

【0020】次に、上記によって得たマンガン酸リチウム粉末とニッケルコバルト酸リチウム粉末を $90 : 10$ となるように混合してコイン型電池を作製し電池特性を評価した。サイクル特性の評価を表1に示す。サイクル特性の評価は初期容量と 50 サイクル目の容量の比 (%) で行った。表1には初期容量と容量保持率(%)を示す。サイクル劣化は非常に少なかった。比較例としてマンガン酸リチウムの結果を示す。

【0021】(実施例2) マンガン酸リチウム粉末については、実施例1と同様の粉末を使用した。ニッケルコバルト酸リチウム粉末については、実施例1のBの変わりにA1を用いて同様な実験を行った。A1の化合物としては硝酸アルミニウムを使用した。次に、上記によって得たマンガン酸リチウム粉末とニッケルコバルト酸リチウムを $90 : 10$ となるように混合してコイン型電池を作製し電池特性を評価した。サイクル特性の評価を表1に示す。サイクル劣化は非常に少なかった。

【0022】(実施例3) マンガン酸リチウム粉末については、実施例1と同様の粉末を使用した。ニッケルコバルト酸リチウム粉末については、実施例1で得た混合水酸化物と $LiOH \cdot H_2O$ を同様の比で混合し、酸素雰囲気下 $550^{\circ}C$ で、24時間焼成した後粉碎を行い、さらに $750^{\circ}C$ で5時間焼成をおこなった。次に、上記によって得たマンガン酸リチウム粉末とニッケルコバルト酸リチウムを $90 : 10$ となるように混合し

てコイン型電池を作製し電池特性を評価した。サイクル特性の評価を表1に示す。

【0023】
【表1】

	Ni-Co 系添加元素	Ni-Co 系焼成条件	混合系初期 容量 (mA h/g)	25°C サイクル (%)	55°C サイクル (%)
実施例 1	Ti-Mg -B	1段	113	98.3	97.2
実施例 2	Ti-Mg -A1	1段	113	98.3	97.2
実施例 3	Ti-Mg -B	2段	114	98.4	97.3
比較例	-	-	105	98.1	97.0

【0024】表1に示すように実施例のマンガン酸リチウム系材料とニッケルコバルト酸リチウム系材料を混合したリチウム二次電池用正極材料材料は、マンガン酸リチウムのみと比べて高容量であり、かつ良好なサイクル特性を示している。本発明により、初期容量を良好に維持するとともに高温での劣化を抑制し、高充電率を維持する良好な充電サイクル特性を有するリチウム二次電池

用正極材料が得られる。

【0025】

20 【発明の効果】初期容量を良好に維持するとともに、高温におけるサイクル特性が良好でありかつ安全性に優れたりチウム二次電池用正極材料及び同正極材料を用いたリチウム二次電池を得ることができるという優れた効果を有する。

フロントページの続き

(72) 発明者 田崎 博

茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 株
式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内

(72) 発明者 木下 剛

茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 株
式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AJ12 AK03 AL12 AM03

AM05 AM07 BJ03 CJ02 CJ08

CJ28 HJ02 HJ05 HJ14 HJ19

5H050 AA05 AA07 AA15 BA16 CA09

CB12 DA02 EA08 EA24 FA17

FA19 GA02 GA10 GA27 HA02

HA05 HA14 HA19